UEBER DIE

SPECIFISCHE WÄRME DES CHLOR-, DES BROM- UND DES JODGASES.

INAUGURAL-DISSERTATION,

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

KARL STRECKER

AUS MAINZ.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1881.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden in dem unter Leitung des Herrn Professor Dr. Kundt stehenden physikalischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg angestellt. Ich ergreife mit Freuden die Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Kundt, für die gütige Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Das Verhältniss der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volumen:

$$\frac{c_p}{c_v} = k$$

hat für die Gastheorie dadurch eine Bedeutung gewonnen, dass Clausius zeigte, wie man aus k das Verhältniss der totalen im Gase vorhandenen Energie H zu der kinetischen Energie K der fortschreitenden Bewegung seiner Molecüle berechnen kann. Die zwischen den genannten Grössen stattfindende Beziehung drückt sich aus durch die Gleichung:

$$\frac{K}{H} = \tfrac{3}{2} \cdot (k - 1).$$

Die Erfahrung hat gezeigt[1]), dass für ein Gas, welches nur ein einziges Atom im Molecül enthält, das Quecksilbergas, der Werth von k gleich $1\frac{2}{3}$ ist; hierdurch wird $K/H = 1$, $H = K$, d. h. die Energie des Quecksilbergasmolecüls ist in thermischer Hinsicht nur Energie der fortschreitenden Bewegung.

Für die Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Gase, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, ergibt sich übereinstimmend, insofern sie bei Dichten untersucht sind, bei welchen sie dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgen, der Werth von k zu nahe 1,40; es ist also für diese Gase das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle zur totalen Energie, H/K, nahe gleich 0,6.

Für diejenigen Gase, welche im Molecül mehr als zwei Atome enthalten, ist k kleiner als 1,4, mithin K/H kleiner als 0,6; während nun für die genannten zweiatomigen Gase der Werth von k sich mit der Temperatur nicht merklich ändert, nimmt er bei Gasen, deren Molecül aus mehr als

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **157.** p. 353. 1876.

zwei Atomen besteht, mit wachsender Temperatur beträchtlich ab, woraus sich ergibt, dass für solche Gase auch das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle zur totalen Energie einen von der Temperatur abhängigen, und zwar mit wachsender Temperatur abnehmenden Werth hat.

Ausser den oben genannten kennen wir nun noch einige andere wenig oder nicht untersuchte zweiatomige Gase, nämlich von einfachen Gasen Chlor, Brom und Jod, von zusammengesetzten die Verbindungen dieser Elemente und des Fluors mit Wasserstoff, sowie einige Verbindungen der Halogene unter sich. Es ist wichtig zu wissen, ob auch für diese Gase $k = 1{,}40$ ist, d. h. ob für alle zweiatomigen Gase das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle zur totalen Energie das gleiche ist.

Von den Gasen Chlor, Brom und Jod und ihren gasförmigen Verbindungen, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, ist nur für Chlorwasserstoff k direct bestimmt[1]) und nahe $= 1{,}40$ gefunden worden. Für Chlor und Brom lässt sich das Verhältniss $k = c_p/c_v$ aus den Regnault'schen Zahlen[2]) für die specifische Wärme bei constantem Druck, c_p, berechnen nach der von Clausius aufgestellten Gleichung[3]):

$$c_p = c_v + \frac{R}{E},$$

worin $R = p_0 v_0/273$, E das mechanische Wärmeäquivalent ist. Daraus erhalten wir:

$$k = \frac{1}{1 - \frac{R}{E \cdot c_p}}.$$

Setzt man hier die von Regnault gefundenen Werthe von c_p für Chlor und Brom ein, so erhält man für diese beiden Gase $k = 1{,}29$.

---

1) Masson, Ann. de chim. et de phys. (3) **53.** p. 257. 1858.

2) Regnault, Mém. de l'acad. des scienc. de l'inst. imp. de France. **26.** p. 149. 197. 1862.

3) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. Bd. Abschn. II, Formel (18).

Da indess diese Berechnung von k aus c_p nur für solche Gase streng gilt, welche dem vollkommenen Gaszustande sehr nahe sind, eine Voraussetzung, welche möglicherweise bei Chlor und Brom nicht für das ganze Temperaturintervall, über welches sich die Regnault'schen Beobachtungen erstrecken, erfüllt ist, so scheint eine directe Bestimmung von k für diese beiden Gase wünschenswerth.

Noch nach einer anderen Richtung bietet die Bestimmung von k für die verschiedenen Gase, besonders die zweiatomigen, ein Interesse.

Zuerst Maxwell[1]) und nach ihm Boltzmann[2]) haben versucht, k aus Zahl und Anordnung der das Gasmolecül bildenden Atome theoretisch abzuleiten, indem sie bestimmte Annahmen machten über die Art, wie sich die zu einem Molecül verbundenen Atome um ihren gemeinsamen Schwerpunkt bewegen können. Fasst man das Molecül als ein Punktsystem auf, so ist die absolute Lage aller Theile desselben im Raume bestimmt durch eine Anzahl von n unabhängigen Variabeln, von denen sich drei auf die absolute Lage des Schwerpunktes des Molecüls, die übrigen auf die relative Lage der Atome gegen jenen beziehen. Aus dieser Zahl n lässt sich der Werth von k ableiten; die beiden Formeln, welche die genannten Autoren finden, kann man als eine einzige schreiben in der Gestalt:

$$k = 1 + \frac{2}{n + e}.$$

Die Grösse e ist ein Maass für die Wärme, welche zur Leistung innerer Arbeit derjenigen Kräfte verbraucht wird, welche die Bestandtheile des Molecüls zusammenhalten. Nun macht Maxwell die Annahme, die Atome seien im Molecül durchaus frei beweglich, sodass $n = 3a$ wird, wenn a die Anzahl der im Molecül enthaltenen Atome bedeutet; Boltzmann dagegen betrachtet das Molecül als starres Punktsystem; dann wird n für einatomige Gase $= 3$, für zweiatomige $= 5$, für drei- und mehratomige je nach der Anord-

1) Maxwell, Journ. of the Chem. Soc. (2). **13.** p. 493. 1875.
2) Boltzmann, Wien. Ber. **74.** II. Abth. p. 553. 1876.

nung der Atome im Molecül $= 5$ oder $= 6$, und, da die den Zusammenhalt des Molecüls bewirkenden Kräfte keine Arbeit leisten, $e = 0$.

Wir haben nun für k die Formeln:

$$\text{Maxwell:} \quad k = 1 + \frac{2}{3a + e}, \qquad a = 1, 2, 3, \ldots.$$

$$\text{Boltzmann:} \quad k = 1 + \frac{2}{n}, \qquad n = 3, 5, 6.$$

Für einatomige Gase wird auch in der Maxwell'schen Formel $e = 0$; die Werthe, welche e für mehratomige Gase hat, hängen von dem Gesetze der Kräfte ab, welche die Atome im Molecül zusammenhalten.

Demnach ist:

	nach Maxwell		nach Boltzmann	
	k	$\frac{K}{H}$	k	$\frac{K}{H}$
für einatomige Gase .	1,66..	1	1,66..	1
„ zweiatomige „ .	$\gtrless$1,33..	$\gtrless\frac{1}{2}$	1,40..	$\frac{3}{5}$
„ dreiatomige „ .	$\gtrless$1,22..	$\gtrless\frac{1}{3}$	1,40 1,33	$\frac{3}{5}$ $\frac{1}{2}$

Die für die zweiatomigen Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Chlorwasserstoff direct experimentell gefundenen Zahlen für k stimmen also mit dem Werthe überein, der sich aus der Boltzmann'schen Annahme berechnet, während bei Chlor und Brom, unter Voraussetzung der Zulässigkeit der Berechnung von k aus c_p für diese Gase, der Maxwell'sche Werth $k \gtrless 1{,}33..$ erfüllt ist.

Es ist demnach auch für die theoretische Berechnung von k aus Zahl und Anordnung der das Gasmolecül bildenden Atome wichtig, zu untersuchen, ob für alle zweiatomigen Gase k denselben Werth habe.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Kundt habe ich es daher unternommen, für Chlor, Brom und das ihnen in so vielen Beziehungen nahestehende Jod das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen zu bestimmen.

Versuchsmethode.

Bei der vorliegenden Untersuchung benutzte ich die Kundt'sche Methode der Staubfiguren in der Weise, wie dieselbe von den Herren Kundt und Warburg angewandt wurde[1]); diese besteht darin, die Wellenlänge eines und desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gase zu messen; wenn für die beiden letzteren Temperatur und Dichte bekannt sind, so hat man für die Verhältnisse k für Luft und das betreffende Gas die Gleichung:

$$\frac{k'}{k} = \left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{d'}{d}$$

l und l' die Wellenlängen desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gase,

τ und τ' die absoluten Temperaturen nach dem Luftthermometer,

d und d' die specifischen Gewichte der Gase bei 0° und 760 mm Druck. Die accentuirten Buchstaben sollen sich immer auf das zu untersuchende Gas beziehen.

1. Durch das Experiment wird ermittelt:

$$\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{1}{d},$$

wobei d die vom Feuchtigkeitsgehalte beeinflusste Dichte der Luft ist.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der Wellenlängen desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gase dient folgender Apparat, der in Pogg. Ann. **157.** Taf. VI, Fig. 1 abgebildet ist.

Zwei ungleich weite Glasröhren von je 1 m Länge, ac und cb sind bei c so aneinander geschmolzen, dass eine Zwischenwand bleibt. Das Rohr cb ist 3 cm weit; es dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases; ich will es kurz Gasrohr nennen. Ein etwas engeres Rohr, welches das zur Erzeugung der Staubfiguren dienende Pulver enthält, liegt, die Wand des Gasrohres nur bei f und e berührend, lose in letzterem; dieses innere Rohr hat den Zweck, die entstehenden Staubfiguren dem störenden Einflusse der

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **157.** p. 353. 1876.

Schwingungen des Glases zu entziehen.[1]) Als Pulver für die Bildung der Staubfiguren benutzte ich Kieselsäure, die aus kieselsaurem Natrium mit Salzsäure gefällt, sorgfältig gewaschen und getrocknet und fein gepulvert war; ehe sie in den Apparat gebracht wurde, glühte ich sie längere Zeit in einem Platintiegel.

Das offene Ende des Gasrohres wird bei *b* möglichst dicht am eingelegten Rohr zugeschmolzen. Bei *h* trägt das Gasrohr einen seitlichen Fortsatz, der zum Entfernen der Luft und bei Untersuchung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, zum Einlassen des Gases dient. Das offene Ende der Röhre *ac* wird bei *a* kugelförmig aufgeblasen und zugeschmolzen. Die Methoden der Füllung der Apparate mit den zu untersuchenden Gasen werden weiter unten erläutert werden.

Zur Erzeugung der Staubfiguren wird der Apparat in $^1/_6$ seiner ganzen Länge (etwa 30 cm) vom Ende *a* fest eingeklemmt, in der Mitte und in $^1/_6$ seiner Länge vom Ende *b* unterstützt und an dem engeren Rohre zwischen *d* und *c* mit einem feuchten Tuche angerieben; er gibt dann seinen dritten Longitudinalton, der in dem eingeschlossenen Gase stehende Wellen und Staubfiguren hervorbringt. Während des Anreibens und Tönens ragt das aufgeblasene Ende *a* des Apparates in eine etwa 1,5 m lange weite Glasröhre, deren anderes Ende durch einen Stopfen verschlossen ist, und welche etwas Lycopodium enthält; infolge dieser Anordnung wirkt der erzeugte Ton zu gleicher Zeit auf die Luft und das eingeschlossene Gas, und bringt in dem Gasrohre und der einerseits offenen Luftröhre die derselben Schwingungszahl zugehörigen Figuren hervor.

Die entstandenen Wellen werden mit dem Comparator gemessen; eine Reduction auf richtiges Metermaass tritt nicht ein, da nur das Verhältniss der Wellenlängen gesucht wird.

Die Temperaturen der Gase wurden bis 100° mit gewöhnlichen Quecksilberthermometern gemessen, deren feste

1) Kundt u. Warburg, a. a. O. p. 358.

Punkte mehrfach bestimmt waren. Bei Chlor und Brom erhält man Figuren bei Zimmertemperatur und bei 100° im Dampfe des siedenden Wassers; bei Jod ist es mir nicht gelungen, schon bei 100° Figuren zu erzeugen.

Um Versuche bei höherer Temperatur als 100° anzustellen, legte ich den Apparat mit der das Gasrohr enthaltenden Hälfte in ein Luftbad, das schon von den Herren Kundt und Warburg zur Bestimmung der specifischen Wärme des Quecksilberdampfes benutzt worden war und in der betreffenden Abhandlung beschrieben ist.[1]) Es bestand aus drei ineinander gesetzten Kästen aus Eisenblech mit Deckeln; über das Ganze ging ein eiserner Ueberwurf, der in Ketten von der Zimmerdecke hing und auf- und niedergezogen werden konnte. Dieses Luftbad konnte durch eine Reihe von 50 Bunsen'schen Brennern geheizt werden; die Temperatur wurde mit dem Jolly'schen[2]) Luftthermometer bestimmt, dessen kugelförmiges Gefäss durch eine lange Glasröhre ersetzt war; dieselbe befand sich während der Versuche möglichst nahe beim Gasrohre des Apparates.

Die Feuchtigkeit der Luft wurde mit einem Procenthygrometer nach Koppe bestimmt, welches von Hottinger und Co. in Zürich angefertigt war. Dasselbe gestattete, vermittelst Ablesung einer Scala und eines Thermometers und durch eine beigefügte graphische Tabelle direct die absolute Feuchtigkeit zu bestimmen. Aus der letzteren erhält man die Dichte der Luft nach folgender Formel: Sind bei t^0 in 1 cbm Luft n gr Wasserdampf enthalten, so ist:

$$d = 1 - \frac{1 - 0{,}623}{1293 \,.\, 0{,}623} \cdot n(1 + \alpha t).$$

2. Die Grössen k und d' nehme ich als gegeben an. Für k setze ich den von Röntgen gefundenen Werth[3]):

$$k \text{ für Luft} = 1{,}4053.$$

Für die Dichten der Gase Chlor, Brom und Jod nehme

---

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **157.** p. 358. 1876, vgl. auch die Figur in Tafel VI desselben Bandes.

2) Jolly, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 82. 1874.

3) Röntgen, Pogg. Ann. **148.** p. 580. 1873.

ich die experimentell bestimmten Werthe; diese unterscheiden sich wenig von den nach der Formel:

$$d = \frac{m}{28{,}87}$$

aus den Stas'schen Atomgewichten ($H = 1$) berechneten, welche ich zum Vergleiche beisetze.

	Dichte	
	beobachtet	berechnet
Chlor . . .	2,4502 [1])	2,4503
Brom . . .	5,54 [2])	5,5250
Jod	8,716 [3])	8,7657

Ausführung der Versuche. Berechnung und Fehlerquellen.

Ich unterziehe die einzelnen Theile der durch das Experiment zu bestimmenden Grösse:

$$\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{1}{d}$$

nacheinander der Betrachtung.

1. Das Verhältniss der Wellenlängen wird aus einer sehr grossen Zahl von gemessenen Figuren ermittelt, nach der von Kundt angegebenen Formel[4]):

$$l = \frac{1.2.3}{n\,(n+1)\,(n+2)} \cdot [n\,.\,(A_n - A_0) + (n-2)\,(A_{n-1} - A_1) + \ldots],$$

worin n die Anzahl der gemessenen Figuren, A die Einstellungen am Comparator sind. Bei jedem Versuche wurden die gebildeten Figurenreihen zwei- bis dreimal, auch viermal, durchgemessen.

Die Figuren im Luftwellenrohr konnten immer mit grosser Schärfe erzeugt werden; nicht so leicht gelang dies bei den Figuren im Gasrohre, besonders wenn letzteres durch den Heizkasten verdeckt war. Dazu kommt, dass Chlor, Brom und Jod in höherer Temperatur das Glas angreifen; es ist dann nur mit besonderen Beleuchtungsmassregeln im durchfallenden Lichte möglich, die Figuren zu sehen.

1) E. Ludwig, Chem. Ber. **1.** p. 232. 1868.
2) Mitscherlich, Pogg. Ann. **29.** p. 217. 1833.
3) Dumas, Ann. de chim. et de phys. (2) **33.** p. 346. 1826.
4) Kundt, Pogg. Ann. **135.** p. 359. 1868.

Es bildet sich auf der Oberfläche des Glases ein dünner Ueberzug, der wie eine milchige Trübung des Glases aussieht und wie ein Schleier die Beobachtung der gebildeten Figuren im auffallenden Lichte verhindert; derselbe besteht aus Chlor-, resp. Brom- und Jodnatrium und Kieselsäureanhydrid, während aus dem Glase Sauerstoff frei wird. Die Menge des letzteren ist nicht mit Sicherheit zu bestimmen; da indess, wie der Augenschein lehrte, die Menge des gebildeten Chlor-, Brom- und Jodnatriums und damit die des freigewordenen Sauerstoffs sehr gering waren, so verschwindet der Einfluss dieser Fehlerquelle um so mehr, als der durch die kleinere Gasdichte bedingte Fehler durch das grössere k des beigemengten Sauerstoffs theilweise compensirt wird.

Trotz der Schwierigkeit der Beobachtung war auch bei den im Gasrohre gebildeten Figuren die Unsicherheit der Messung eine sehr geringe; die aus den Wiederholungen der Messung einer Figurenreihe einzeln berechneten Werthe differirten um 0,1 bis 0,3 Proc.

Bei Versuchen in hoher Temperatur tritt eine Correction der Wellenlänge ein; da das Glas, welches die gebildeten Figuren trägt, sich bei der Abkühlung zusammenzieht, so muss die am Comparator gemessene Wellenlänge um den Betrag, den sie durch die Zusammenziehung des Glases verloren, vergrössert werden.[1])

2. Die Temperatur im Luftrohr wurde durch zwei Queck-

1) Diese Temperaturcorrection ist bis jetzt bei allen ähnlichen Untersuchungen vernachlässigt worden.

Der von Kundt und Warburg gefundene Werth von k für Quecksilbergas ist wegen der Ausdehnung des Glases um etwa 0,5 % zu vergrössern, was indess die Uebereinstimmung desselben mit der Theorie nicht beeinträchtigen kann.

Wüllner (Wied. Ann. **4.** p. 330. 1878) findet eine Abnahme des Werthes von k für atmosphärische Luft; seine Versuche ergeben ihm:

bei 0^0 $k = 1{,}40526$, bei 100^0 $k = 1{,}40289$.

Die beobachtete Differenz beträgt 0,17 %. Wie man sich leicht überzeugen kann, gibt eine Vernachlässigung der Ausdehnung des Glases für 100^0 in k einen Fehler von:

$$2 \,.\, 100 \,.\, 0{,}000\,008\,5 \,.\, 100\,\% = 0{,}17\,\%,$$

d. i. zufällig genau die von Wüllner gefundene Differenz.

silberthermometer bestimmt, die theils in das Rohr selbst, theils in dessen unmittelbare Nähe gelegt waren; bei Versuchen in sehr hoher Temperatur war das Luftrohr durch einen Schirm vor directer Bestrahlung durch den Heizkasten geschützt. Die beiden Thermometer differirten meist um $^1/_2$ bis 1^0, selten mehr; aus ihren Angaben wurde das Mittel genommen. Auf gleiche Weise bestimmte ich in Versuchen bei Zimmertemperatur die Temperatur des Gasrohrs.

Die Erwärmung auf 100^0 wurde im Dampfe des siedenden Wassers vorgenommen; bei Versuch 12, 13 und 14 (Chlor) hatte ich den Apparat mit der Hälfte *bc* in ein Glasrohr gebracht, durch welches ein starker Dampfstrom ging; an beiden Enden befanden sich Quecksilberthermometer. Ich hatte hier den Vortheil, das Gasrohr beobachten zu können. Bei den Versuchen 30 bis 33 (Brom) war letzteres nicht wohl möglich, da der Bromdampf bei 100^0 nicht mehr durchsichtig genug ist; auch war es bequemer, ein doppelwandiges Rohr aus Zinkblech anzuwenden; in dieses führte ich ebenfalls ein Thermometer ein, an dem ich die Temperatur des Dampfes ablas. Ich liess bei jedem Versuche den Dampfstrom längere Zeit, 20 Minuten, häufig noch länger, durch die Heizvorrichtung gehen; die aufgestellten Thermometer zeigten rasch und ohne spätere Schwankung die Temperatur des Dampfes an, meist $0{,}2^0$ höher als dem Barometerstand entsprechend, jedenfalls wegen des in der Dampfleitung herrschenden Ueberdruckes.

Der oben beschriebene Heizkasten diente zu Versuchen bei höherer Temperatur. An beiden Enden desselben waren Quecksilberthermometer eingeführt, nach deren Angaben ich die zum Heizen des Luftbades dienenden Flammen regulirte. Eine Vergleichung beider Thermometer miteinander ergab, dass sie mit genügender Genauigkeit übereinstimmten.

Mit dem Luftthermometer bestimmte ich die zur Berechnung der Versuche verwandte Temperatur. Das gewöhnlich gebrauchte kugelförmige Gefäss des Jolly'schen Luftthermometers war durch eine Glasröhre ersetzt, die etwa so lang war, als der das Gas enthaltende Theil *bc* des Apparates. Dadurch war es möglich, durch das Thermometer

direct das Mittel der im Gasrohre herrschenden Temperaperaturen, die nur um geringe Beträge differiren konnten, zu erhalten, indem das Gefäss des Thermometers dem Gasrohre parallel und ganz nahe bei demselben lag. Zugleich konnte man in dieser Form dem Volumen des Thermometers eine solche Grösse geben, dass der ausserhalb des geheizten Raumes befindliche Theil einen sehr geringen Betrag des ganzen Volumens ausmachte. Die beiden Lufttthermometer, die ich benutzte, besassen folgende Dimensionen:

	I	II	
Ganzes Volumen $V =$	237	500	ccm
Volumen ausserhalb des Heizraumes $v =$.	1,9	1,4	„
Verhältniss $v/V =$	0,008	0,0028	„
Querschnitt des weiten Theiles	3,4	6,9	qcm
„ der engen Röhre	0,023	0,021	„

Das erste dieser Thermometer diente bei den Versuchen mit Chlor; ich hatte es wiederholt ausgepumpt und wieder mit trockener Luft gefüllt. Zu den Versuchen mit Jod und Brom fertigte ich mir ein neues Thermometer an, bei dem ich besonders darauf achtete, das Verhältniss v/V möglichst zu verkleinern. Zugleich wollte ich die geringe Unsicherheit vermeiden, die durch Unkenntniss des cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Thermometergefässes entsteht. Bei dem ersten Thermometer konnte ich diesen Coëfficienten nicht bestimmen; ich habe für denselben einen angenäherten Werth 0,000 026 angenommen. Bei dem zweiten Thermometer verfuhr ich folgendermassen.

Ich schnitt von der Röhre, aus der das Thermometergefäss verfertigt wurde, ein Stück ab, schmolz es am einen Ende zu, sodass es einen Boden von gleicher Dicke wie die Wand der Röhre hatte, und zog es am anderen Ende zu einer Spitze aus; in der Länge von 10 cm war dieses Gefäss unverändert die Röhre geblieben, nur an Boden und Spitze war es umgeschmolzen; ich durfte also erwarten, einen richtigen Werth für den Ausdehnungscoëfficienten des Thermometers zu erhalten. Bei dem bedeutenden Volumen der verfertigten Flasche genügte eine Bestimmung durch Aus-

wiegen mit Wasser von 0 und 100°; als Mittel aus vier Versuchen erhielt ich:

$$\gamma = 0{,}000\,040.$$

Das Gefäss des zweiten Thermometers pumpte ich mit einer eben gereinigten Quecksilberluftpumpe zehnmal so vollständig aus, als ich konnte, indem ich nach jedem Auspumpen trockene Luft einliess. Während des Pumpens wurde dasselbe in einem Sandbade auf durchschnittlich 250° erwärmt. Die zum Füllen des Thermometers gebrauchte Luft war von Kohlensäure befreit und mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Ein mit diesem Thermometer zwischen 0 und 100° angestellter Versuch ergab den Ausdehnungscoëfficienten der Luft zu 0,003 667.

Das Gestell des Lufthermometers mit der Quecksilbersäule und Scala war durch einen grossen Schirm gegen Bestrahlung durch den Heizkasten während der Versuche geschützt.

Die Bestimmung der Temperatur geschah nach der Formel[1]):

$$t = \frac{P - \frac{p_1}{1+\alpha t_1} + \frac{v}{V}\left(\frac{P}{1+\alpha t_2} - \frac{p_1}{1+\alpha t_1}\right)}{\alpha\cdot\left[\frac{p_1}{1+\alpha t_1} - \frac{v}{V}\left(\frac{P}{1+\alpha t_2} - \frac{p_1}{1+\alpha t_1}\right)\right] - P\gamma}.$$

P und p_1 sind die beiden Drucke, unter denen das Luftvolumen des Thermometers bei den Temperaturen t resp. t_1 steht,

v/V ist das Verhältniss des ausserhalb des Heizraumes befindlichen Theils des Luftvolumens zu dem ganzen Volumen,

t_2 die Temperatur des Theiles v zu derselben Zeit, wenn V die Temperatur t hat,

α der Ausdehnungscoëfficient der Luft $= 0{,}003\,665$,

γ der cubische Ausdehnungscoëfficient des Thermometergefässes, beim ersten Thermometer $= 0{,}000\,026$, beim zweiten $= 0{,}000\,040$.

Für das Glied $p_1/(1+\alpha t_1)$ der Formel nahm ich bei dem zweiten Lufthermometer immer den Werth, der sich

1) Jolly, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 97. 1874.

beim Einsetzen des Gefässes in Eis ergeben hatte; Ablesungen, die ich später anstellte, zeigten, dass der Werth derselbe geblieben war. Bei dem ersten Thermometer las ich vor jedem Versuche Druck und Temperatur ab.

t_2 wurde mit in die Nähe von v gehängten Thermometern bestimmt.

Die Glieder, welche v/V und γ enthalten, sind nur geringe Correctionen.

Die Grösse t ist demnach fast nur von den Ablesungen am Barometer und an der Scala des Luftthermometers abhängig. Die Genauigkeit dieser Ablesungen ist sehr gross; da man mit Sicherheit $^1/_5$ mm ablesen kann, so erreicht die gesammte Unsicherheit der sechs bei jedem Versuche nöthigen Ablesungen nicht die Grösse von 1 mm, was $^1/_2{}^0$ entspräche; etwas grösser ist die Unsicherheit dadurch, dass es oft sehr schwer fällt, bei einer gewünschten Temperatur längere Zeit hindurch einen festen Stand des Quecksilbers zu bekommen; ich musste mich bei mehreren Versuchen begnügen, eine sehr langsame Erwärmung oder Abkühlung zu erzielen und augenblicklich nach dem Anreiben des Apparates das Thermometer einzustellen. Die Schwankungen betrugen in diesen Versuchen bis $^1/_4{}^0$ für die Minute, nur in einem Versuche $^1/_2{}^0$; dies würde in einigen Versuchen die Unsicherheit der Temperaturbestimmung noch um $^1/_4$ bis $^1/_2{}^0$ erhöhen.

Bei 200° würde ein Fehler in t von 4,7°, bei 380° ein solcher von 6,5° einen Fehler von 1% in k' hervorrufen.

3. Die Berücksichtigung der Feuchtigkeit der Luft ergibt nur eine geringe Correction, welche im Mittel 0,6% des Werthes von k' beträgt.

Darstellung der Untersuchungsmaterialien.

1. Chlor. Dasselbe wurde nach den im Grundriss der Chemie von Fittig angegebenen Verhältnissen aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure dargestellt. Das Gas wurde in Wasser gewaschen und mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Aus den Reinigungsapparaten gelangte es in zwei weite Röhren von 0,8 und 1,6 l Inhalt, welche durch

Glashähne luftdicht verschlossen werden konnten. Ich liess den Gasstrom jedesmal $2^1/_2$ Stunden gehen, um aus allen schädlichen Räumen die Luft zu vertreiben. Nicht zwei von den Chlorapparaten, mit denen ich Versuche anstellte, besitzen Füllungen, die von derselben Entwickelung des Gases herrühren.

2. Jod. Ich reinigte das im Handel vorkommende Jod nach der Methode von Stas.[1]) Eine concentrirte Jodkaliumlösung wird mit Jod gesättigt und letzteres mit Wasser zum Theil wieder ausgefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen, mit Wasserdämpfen destillirt, über salpetersaurem Calcium getrocknet, dann mit Baryt oder chlorfreiem Kalk vermischt, nochmals destillirt und entweder direct verwendet oder noch über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Ich bereitete mir zweimal reines Jod, das erste mal aus gerade vorhandenen Materialien, das zweite mal aus Jod und Jodkalium, die ich von Kahlbaum in Berlin bezogen hatte; die Darstellungsweise war beide mal wesentlich dieselbe. Von der ersten Portion rühren die Füllungen der Apparate V und VI, von der zweiten die des Apparates VII her.

3. Brom. Auch hier diente mir die von Stas angegebene Methode.[2]) Das Brom wird dargestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf bromsaures Kalium und Bromkalium. Die beiden Salze waren von Kahlbaum geliefert; das erstere befreite ich durch dreimaliges Umkrystallisiren von einer sehr geringen Menge von Jodsäure, das Bromkalium war jodfrei.

Der Apparat war genau nach der Stas'schen Vorschrift aufgestellt, auf welche ich in Betreff der Einzelheiten verweise. Er bestand nur aus Glas, alle Theile waren ineinander geschliffen. In demselben werden die abgewogenen Mengen der Reagentien zusammengebracht und das entstandene Brom mit Wasserdämpfen destillirt; es ist dann noch mit viel Wasser vermengt; dasselbe wird abgehoben, die letzten

1) J. J. Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen etc. Deutsch von Aronstein. Leipzig 1867. p. 137.

2) Stas, a. a. O. p. 158.

Spuren an der Oberfläche mit reinem frischgeglühten Kalk entfernt, und dem Brom Phosphorsäureanhydrid, welches vorher in einem Strome trockener Luft stark erwärmt worden war, zugesetzt. Nachdem das Brom damit einige Tage lang gestanden hatte, goss ich es ab und destillirte es in eine Vorlage, die durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen werden konnte.

Füllung der Apparate.

1. Chlor. Nachdem das Gasrohr eines Apparates, wie oben beschrieben, mit der das Kieselsäurepulver enthaltenden Röhre versehen und bei *b* zugeschmolzen war, verband ich es vermittelst des bei *h* befindlichen Fortsatzes mit der Quecksilberluftpumpe; zu gleicher Zeit setzte ich an diese eine der mit Chlor gefüllten verschlossenen Röhren. An der Pumpe befand sich ausserdem ein Gefäss mit Phosphorsäureanhydrid, welches als Trockenapparat diente. Ich evacuirte nun das Gasrohr und alle Verbindungsröhren bis zu dem Hahn, welcher die mit Chlor gefüllte Röhre an dem Ende, welches mit der Pumpe und dem Apparat verbunden war, abschloss. Darauf sperrte ich die nach der Pumpe führende Verbindungsröhre ab und liess durch Oeffnen des erwähnten Hahnes der Chloraufbewahrungsröhre das Chlor in den ausgepumpten Raum eintreten. Nachdem das Gas sich in dem vergrösserten Volumen gleichmässig vertheilt hatte, schloss ich das Gasrohr mittelst eines Hahnes, der an dem seitlichen Fortsatze desselben angeschmolzen war, unterbrach die Verbindung des Apparates mit Pumpe und Chlorröhre und zog den Fortsatz bei *h* in der Flamme möglichst nahe am Gasrohre ab.

2. Jod. Die zur Füllung eines Apparats bestimmte Jodmenge brachte ich in ein dünnwandiges Glasfläschchen; den nicht mit Jod ausgefüllten Theil desselben, einen Raum von höchstens $^1/_2$ ccm, machte ich durch Verbinden mit einem grossen ausgepumpten Cylinder luftleer und schmolz das Fläschchen nahe über dem Jod zu. Dann führte ich dasselbe in das Gasrohr des herzurichtenden Apparates ein, ehe dasselbe bei *b* geschlossen wurde. Nachdem darauf

letzteres unter wiederholtem Ausspülen mit trockener Luft ausgepumpt und der Fortsatz bei *h* abgezogen war, brachte ich das Fläschchen im Innern des Apparates leicht durch Schütteln zum Zerbrechen.

Die Kieselsäure färbte sich in Berührung mit dem Joddampf schon bei gewöhnlicher Temperatur hellroth, beim Heizen wurde sie braun und klebte stark zusammen, sodass viele Versuche misslangen, weil sich keine Figuren mehr bildeten.

3. Brom. Das Brom wurde auf dieselbe Weise in die Apparate gebracht wie das Jod; nur die Art des Einschmelzens der Substanz war etwas geändert. Die dünnwandige Glasflasche war an beiden Seiten zu einer feinen Röhre ausgezogen; sie wurde durch Saugen gefüllt und an den ausgezogenen Enden möglichst nahe am Brom zugeschmolzen; die mit eingeschlossene Luftmenge ist so gering, dass man sie vernachlässigen darf.

Beim Zerspringen der Bromfläschchen in den hergerichteten Apparaten färbte sich die Kieselsäure sogleich rothbraun; sie ballte sich bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, weniger stark bei höherer Temperatur; an der Luft wurde sie wieder weiss wie vorher.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Dichte des eingeschlossenen Gases auf das Resultat hat, variirte ich die eingeführten Mengen Chlor, Brom und Jod mehrfach. Die Volumina der Apparate und der Chloraufbewahrungsröhren waren durch Ausmessen mit Wasser, die eingeführten Mengen von Jod und Brom durch Wägen ermittelt worden; für die Chlorapparate konnte ich demnach aus dem Volumen des ausgepumpten Gasrohres und dem der bei Atmosphärendruck mit Chlor gefüllten Röhre, für die Brom- und Jodapparate aus der eingeführten Masse und dem Volumen des Gasrohres die Dichtigkeit des eingeschlossenen Gases berechnen. Ich drücke dieselbe aus in einer Zahl, welche das Gewicht von 1 ccm Gas in Milligrammen angibt; danach ist die Dichte des Chlors bei 0° und 760 mm Druck 3,17, die des Bromdampfes beim Siedepunkte (63°, 760 mm) 5,82, die des Joddampfes beim Siedepunkte (ca. 205°, 760 mm) ca. 6,4.

Einfluss der Röhrenweite.

Zu den Versuchen benutzte ich Röhren, deren Durchmesser 3 cm betrug; es ist zwar vorauszusetzen, dass in diesen die Schallgeschwindigkeit nicht merklich von der Röhrenweite beeinflusst ist; doch wünschte ich dies wenigstens für Chlor nachzuweisen, da es dann auch für die anderen Gase galt.

Ich füllte eine 1,5 m lange und 5 cm weite Glasröhre, die an beiden Enden durch Hähne verschlossen werden konnte, mit Chlor, indem ich den Gasstrom aus den Entwickelungs- und Reinigungsapparaten hindurchgehen liess; nachdem der Strom $2^1/_2$ Stunde gedauert hatte, schloss ich beide Hähne und schmolz dieselben möglichst nahe an den Enden der weiten Röhre ab. Letztere wurde darauf passend eingeklemmt und auf ihren zweiten Longitudinalton angerieben. Zwei Versuche gaben gut übereinstimmende Resultate; dieselben mussten indess etwas kleinere Werthe für k' liefern, als die übrigen Versuche, da das Chlor durch das Benetzen der Röhre beim Anreiben abgekühlt wurde; in der That entsprach die beobachtete Differenz einer Abkühlung des Chlors um 3 bis 4^0, welche durch die Umstände auch sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Somit ist jedenfalls erwiesen, dass bei den anderen Apparaten die Röhrenweite keinen merklichen Einfluss hatte.

Resultate.

In den beiden nachfolgenden Tabellen theile ich die Resultate meiner Versuche mit; die Gesammtzahl derselben beträgt 33, wovon auf Chlor 14, auf Jod 8 und auf Brom 11 entfallen.

Die erste Tabelle enthält die Daten der Beobachtung und die Resultate aller Versuche nach den Temperaturen, bei welchen letztere angestellt sind, geordnet. Die in der ersten Spalte gegebenen Nummern der Versuche bezeichnen die Reihenfolge derselben nach der Zeit. Die Bedeutung der in den übrigen Spalten enthaltenen Zahlen ist in der Tabelle selbst angegeben; die in Spalte V aufgeführten Temperaturen beziehen sich auf die Zeit der Erzeugung der

Staubfiguren. Die Buchstaben l, l', τ, τ', d bedeuten wie oben: l und l' die Wellenlänge desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gas, τ und τ' die absoluten Temperaturen, d die nach dem Feuchtigkeitsgehalte corrigirte Dichte der Luft.

Tabelle I.

I. Nrn. d. Versuche	II. Nrn. d. Apparate	III. Dichte $\frac{mg}{ccm}$	IV. $\frac{1}{d}$	V. Temperaturen in C.° Luft	V. Cl, Br, J	VI. $\frac{l'}{l}$	VII. $\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{1}{d}$	VIII. k'	IX. Schallgeschwindigk. b. 0°
					Chlor.				
1	I	1,6	1,005	17,6	17,4	0,619	0,385	1,326	205,5
2	I	1,6	1,005	16,8	16,0	0,617	0,383	1,320	205,0
3	I	1,6	1,006	20,1	19,1	0,621	0,389	1,341	206,7
4	II	2,7	1,006	19,2	19,1	0,614	0,380	1,307	204,1
8	III	2,6	1,005	20,5	20,2	0,618	0,385	1,325	205,5
9	IV	1,6	1,005	21,3	21,0	0,619	0,385	1,327	205,6
12	II	2,7	1,009	25,0	100,3	0,688	0,381	1,310	204,3
13	II	2,7	1,009	26,0	100,4	0,691	0,385	1,326	205,6
14	II	2,7	1,008	25,7	100,5	0,695	0,390	1,342	206,7
7	II	2,7	1,008	23,4	217,4	0,795	0,385	1,324	205,4
6	II	2,7	1,008	22,9	221,6	0,798	0,384	1,323	205,3
5	II	2,7	1,007	21,7	228,1	0,805	0,384	1,321	205,1
10	IV	1,6	1,007	23,9	238,6	0,809	0,383	1,318	204,9
11	IV	1,6	1,008	25,8	343,4	0,883	0,381	1,311	204,3
							0,3842	1,323	205,3
					Jod.				
15	V	4,8	1,004	19,8	206,1	0,409	0,102	1,260	106,2
21	VII	1,7	1,004	20,7	224,2	0,421	0,105	1,290	107,5
18	V	4,8	1,006	22,7	224,5	0,421	0,106	1,302	108,0
19	VI	2,7	1,004	19,8	235,3	0,428	0,106	1,300	107,9
16	V	4,8	1,006	21,6	304,5	0,451	0,105	1,282	107,1
22	VII	1,7	1,004	21,8	333,1	0,471	0,108	1,328	109,0
17	V	4,8	1,007	25,0	371,1	0,476	0,105	1,291	107,5
20	VI	2,7	1,005	23,9	377,2	0,481	0,106	1,301	108,0
							0,1055	1,294	107,7
					Brom.				
27	IX	1,5	1,003	18,6	18,9	0,408	0,167	1,303	135,5
28	IX	1,5	1,004	19,9	19,6	0,406	0,166	1,291	134,8
29	X	1,5	1,005	21,1	21,1	0,404	0,164	1,278	134,2
30	XI	1,2	1,005	20,5	100,0	0,460	0,167	1,302	135,4
31	XI	1,2	1,005	19,1	100,2	0,461	0,167	1,300	135,3
32	X	1,5	1,004	17,9	100,3	0,463	0,168	1,307	135,7
33	X	1,5	1,004	18,2	100,4	0,461	0,167	1,298	135,2
23	VIII	5,0	1,004	20,5	192,5	0,511	0,166	1,289	134,8
24	VIII	5,0	1,003	18,1	194,2	0,511	0,164	1,274	134,0
26	VIII	5,0	1,004	20,1	317,6	0,577	0,166	1,293	135,0
25	VIII	5,0	1,004	20,2	387,8	0,611	0,166	1,293	135,0
							0,1662	1,293	135,0

Zur Berechnung der Zahlen der letzten Spalte, der auf 0° reducirten Schallgeschwindigkeit in Chlor, Brom und Jod, wurde die Schallgeschwindigkeit in trockener Luft bei 0° zu 331,2 m angesetzt.

Die Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate ist im Ganzen eine gute. Die extremen Werthe liegen bei jeder Versuchsreihe gleich weit vom arithmetischen Mittel entfernt.

	Chlor	Jod	Brom
Arithm. Mittel . . .	1,323	1,294	1,293
Extreme Werthe {	1,342 1,307	1,328 1,260	1,307 1,274
Differenz	0,035	0,068	0,033

Die erste Tabelle lässt bereits erkennen, dass sich der Werth von k' weder mit der Temperatur, noch mit der Dichtigkeit des Gases merklich ändert; um die Uebersicht zu erleichtern, fasse ich jedesmal eine grössere Anzahl von Versuchen, die bei nahe derselben Temperatur angestellt oder mit Apparaten von gleicher Dichtigkeit des Inhaltes erhalten sind, zusammen und nehme aus den zugehörigen Werthen von k' das Mittel; so entsteht die Tabelle II. Der erste Theil derselben enthält die Mittelwerthe von k' für die verschiedenen Temperaturen; doch habe ich auch für Temperaturen, für welche nur ein Versuch vorliegt, diesen in die Tabelle aufgenommen. Der zweite Theil zeigt die Werthe von k' für die verschiedenen Dichtigkeiten des Inhaltes der Apparate.

Bei jedem Mittelwerthe findet sich ausser der Temperatur, bezw. Dichte, für welche er gilt, auch angegeben, aus wieviel Versuchen er berechnet ist und wie viel Apparate bei Anstellung der letzteren gedient haben.

Tabelle II (p. 22) zeigt, dass für die drei Gase Chlor, Brom und Jod k' sich innerhalb weiter Grenzen mit der Temperatur nicht merklich ändert. Man könnte versucht sein, aus den Zahlen des zweiten Theils der Tabelle eine Abnahme von k' mit wachsender Dichte des Gases zu folgern; besonders für Jod scheint diese Aenderung sehr

Tabelle II.

Temp. in C.°	Zahl der Versuche	Zahl der Apparate	k'	Dichte $\frac{mg}{ccm}$	Zahl der Versuche	Zahl der Apparate	k'
			Chlor.				
20	6	4	1,324	1,6	6	2	1,324
100	3	1	1,326	2,7	8	2	1,322
230	4	2	1,321	—	—	—	—
340	1	1	1,311	—	—	—	—
			Jod.				
220	4	3	1,288	1,7	2	1	1,309
320	2	2	1,305	2,7	2	1	1,300
375	2	2	1,296	4,8	4	1	1,284
			Brom.				
20	3	2	1,291	1,2	2	1	1,301
100	4	2	1,302	1,5	5	2	1,295
190	2	1	1,281	5,0	4	1	1,287
318	1	1	1,293	—	—	—	—
388	1	1	1,293	—	—	—	—

bedeutend zu sein; allein die grosse Differenz der Zahlen 1,309 und 1,284 wird vollständig durch die Beobachtungsfehler erklärt, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Werthe in Tabelle I vergleicht, aus denen diese Zahlen berechnet sind. Ein ähnliches Verhältniss zeigen die Zahlen für Brom. Es lässt sich daher auch von der Dichtigkeit des Gases behaupten, dass sie keinen merklichen Einfluss auf die Grösse von k' hat.

Die Zahlen k', die ich bisher gegeben habe, sind mit den experimentell bestimmten Werthen der Gasdichten berechnet; legt man die oben angeführten theoretischen Dichten zu Grunde, so erhält man für Brom und Jod ein wenig andere Werthe; es ist dann k' für:

Chlor 1,323, Brom 1,290, Jod 1,300.

Ich benutze die gewonnenen Resultate zur Berechnung der verschiedenen auf die specifische Wärme der Gase bezüglichen Zahlen. Es bedeute c_p und c_v die specifischen Wärmen bei constantem Druck, bezw. constantem Volumen, wenn das Gas dem Gewichte nach mit Wasser verglichen wird, γ die specifische Wärme bei constantem Volumen,

wenn das Gas dem Volumen nach mit Luft verglichen und die specifische Wärme der Luft bei constantem Volumen = 0,1684 ist.

Zum Vergleiche füge ich die von Regnault für Chlor und Brom gefundenen Werthe der specifischen Wärme bei constantem Druck bei.[1])

Tabelle III.

Namen der Gase	Dichten der Gase	k'	c_p	c_p Regnault	c_v	γ
Chlor	2,4502	1,323	0,1155	0,1241	0,08731	0,2139
Brom	5,54	1,293	0,05504	0,05552	0,04257	0,2358
Jod	8,716	1,294	0,03489	—	0,02697	0,2350

Schluss.

Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Für die Gase Chlor, Brom und Jod sind die Werthe von k und γ und das Verhältniss der kinetischen Energie

1) Regnault, a. a. O. p. 149. 197. — Die specifische Wärme des Chlors findet man meist zu 0,12099 angegeben; diesen Werth, den Regnault aus seinen Versuchen erhält, bezeichnet er selbst als zu klein. Bei der Regnault'schen Methode ist es nöthig, dass die Geschwindigkeit des durch das Calorimeter gehenden Gasstromes einen gewissen Betrag überschreite; ist sie kleiner als dieser, so wird auch der Werth der specifischen Wärme zu klein gefunden. Nun hatte aber der Strom des Chlorgases keineswegs die nöthige Geschwindigkeit; ausserdem fand Regnault durch Versuche mit dem Apparat, der zu den Chlorbestimmungen gedient hatte, bei einer Geschwindigkeit des Gasstromes, die sonst ausreichend gewesen war, die specifische Wärme der Luft nicht unbeträchtlich kleiner als mit dem Apparate, den er sonst benutzte. Er corrigirt die hierdurch entstandenen Fehler, mit denen der Werth von c_p nach seinen Beobachtungen behaftet ist, gemäss den für Luft beobachteten Zahlen und gibt die wahre Grösse der specifischen Wärme des Chlors zu 0,1241 an. (a. a. O. p. 306.)

Bei Bestimmung der specifischen Wärme des Broms liess Regnault das Gas sich in dem Calorimeter zur Flüssigkeit verdichten. Indem er nun das Brom einmal mit einer Temperatur von 230°, das andere mal mit einer solchen von 80° in das Calorimeter eintreten liess, bekam er für das Intervall 80—230° die specifische Wärme des Dampfes.

der fortschreitenden Bewegung der Molecüle zur totalen Energie andere als für die übrigen zweiatomigen Gase.

Zum Vergleiche stelle ich für die zweiatomigen Gase die Werthe von k, γ und K/H zusammen; für die ersten sechs aufgeführten Gase habe ich einmal die von Clausius[1]) nach Regnault's Bestimmungen der specifischen Wärme bei constantem Druck berechnete Tabelle, das andere mal die von Wüllner in seinem Lehrbuch der Experimentalphysik[2]) gegebene Zusammenstellung der Beobachtungen von Dulong, Masson und Cazin benutzt; der letzteren habe ich nur die Masson'schen Zahlen entnommen, weil dieselben in der Mitte zwischen den kleineren Dulong'schen und den grösseren Cazin'schen liegen, und weil Masson k für die sämmtlichen sechs Gase bestimmt hat, während sich die Untersuchungen von Dulong und Cazin je nur über einen Theil der Gase erstrecken. Der Berechnung der Regnault'schen Beobachtungen für Chlor und Brom habe ich nicht die für diese Gase in der Clausius'schen Tabelle angeführten Werthe der specifischen Wärme bei constantem Druck und der Dichten der Gase zu Grunde gelegt, sondern die in Tabelle III gegebenen Zahlen.

Tabelle IV.

Namen der Gase	Chem. Formel	Dichten	k	γ	$\frac{K}{H}$	k	γ	$\frac{K}{H}$
			Regnault			Masson		
Sauerstoff . .	O_2	1,1056	1,402	0,171	0,60	1,401	0,172	0,60
Stickstoff . . .	N_2	0,9713	1,412	0,168	0,62	1,401	0,172	0,60
Wasserstoff . .	H_2	0,0692	1,412	0,167	0,62	1,401	0,172	0,60
Kohlenoxyd . .	CO	0,9673	1,411	0,168	0,62	1,409	0,169	0,61
Stickoxyd . .	NO	1,0384	1,403	0,172	0,60	1,390	0,177	0,59
Chlorwasserstoff	ClH	1,2596	1,420	0,164	0,63	1,392	0,176	0,59
						Strecker		
Chlor	Cl_2	2,4502	1,294	0,235	0,44	1,323	0,214	0,48
Brom	Br_2	5,54	1,290	0,239	0,43	1,293	0,236	0,44
Jod	J_2	8,716	—	—	—	1,294	0,235	0,44

1) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. Bd. 1. p. 62.
2) Wüllner, Experimentalphysik. 3. Aufl. Bd. 3. p. 462.

Hr. Prof. Kundt machte bereits bei einer früheren Gelegenheit[1]) die Bemerkung, „dass bei Chlorgas, welches dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgt, die Atome im Molecül physikalisch anders miteinander in Wechselwirkung stehen müssen, als die Atome in den Molecülen von O, H, N, CO und NO."

Dieser Ausspruch, der sich auf einige von Hrn. Prof. Kundt mit Chlorgas angestellte Versuche[2]) stützte, lässt sich nach der vorliegenden Untersuchung erweitern.

2) Die drei Gase Chlor, Brom und Jod bilden durch ihr Verhalten in thermischer Beziehung unter den Gasen, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, eine Gruppe für sich; in den Molecülen dieser drei Gase treten die Atome physikalisch anders miteinander in Wechselwirkung als in den Molecülen der zweiatomigen Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Chlorwasserstoff.

3) Schon aus dem Verhalten der zweiatomigen Gase lässt sich schliessen, dass weder die Boltzmann'sche noch die Maxwell'sche Annahme über die Art der Beweglichkeit der Atome im Gasmolecül eine allgemeine Gültigkeit besitzt.

---

1) 52. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Baden-Baden 1879, vgl. das Tageblatt der Versammlung, p. 184.

2) Hr. Prof. Kundt hatte die Güte, mir diese Versuche mitzutheilen; die Methode ist die auch von mir angewandte. Die Zahl der Versuche ist acht, von denen sechs bei Zimmertemperatur, zwei bei über 300° angestellt sind; bei letzteren ist indess die Temperatur nur mit Quecksilberthermometern bestimmt und deshalb unsicher. Zu den Versuchen wurden zwei Apparate benutzt. Die Luftfeuchtigkeit ist nicht bestimmt; ich brachte dafür eine Correction von + 0,6 % in Rechnung. Die Resultate der einzelnen Versuche gibt folgende Tabelle:

Temp.	k	Temp.	k
20°	1,319	20°	1,313
20°	1,325	20°	1,321
20°	1,313	323°	1,317
20°	1,325	323°	1,297

Das aus den Resultaten der sechs bei Zimmertemperatur angestellten Versuche genommene arithmetische Mittel 1,319 stimmt mit dem Resultate meiner Versuche fast genau überein.

VITA.

Ich, Karl Strecker, bin geboren zu Mainz am 26. März 1858 als Sohn des Fabrikanten Wilhelm Strecker und der Frau Minna geb. Scholz.

Ich besuchte das Gymnasium meiner Vaterstadt von Ostern 1870 an, erhielt das Zeugniss der Reife im Herbst 1876. Durch Krankheit zurückgehalten konnte ich erst Ostern 1877 die Universität beziehen. Ich widmete mich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften ein Semester in Tübingen, die beiden nächsten in Heidelberg und seit Herbst 1878 an hiesiger Universität.